

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-92530

(43) 公開日 平成5年(1993)4月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30	D	8115-4F		
B 2 9 C 65/48		2126-4F		
B 3 2 B 7/12		7188-4F		
C 0 8 J 5/12		9267-4F		
7/00	C E W	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-256361

(22) 出願日 平成3年(1991)10月3日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 出森 健二郎

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 中田 裕

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂積層体およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 種々の接着剤を使用でき、かつ容易にフッ素樹脂積層体を製造する方法を提供することを目的とする。

【構成】 官能基を有する有機化合物を含む不活性ガス雰囲気中で放電処理することによって改質されたフッ素樹脂表面に接着剤層を介して被着体を積層するフッ素樹脂積層体の製造法において、該接着剤が、前記有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体を重合または共重合してえられる重合体であることを特徴とするフッ素樹脂積層体の製造法。

【効果】 防汚性、耐薬品性、撥水撥油性、耐候性などの特性に優れた堅固なフッ素樹脂積層体を用途に応じた接着剤を用いて容易に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 官能基を有する有機化合物を含む不活性ガス雰囲気中で放電処理することによって改質されたフッ素樹脂表面に接着剤層を介して被着体を積層するフッ素樹脂積層体の製造法において、該接着剤が、前記有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体を重合または共重合してえられる重合体であることを特徴とするフッ素樹脂積層体の製造法。

【請求項2】 有機化合物が重合性有機化合物であり、接着剤が該重合性有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体の単独重合体または共重合体である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 有機化合物が置換可能な水素原子を有する非重合性有機化合物であり、接着剤が該非重合性有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体を重合または共重合してえられる重合体である請求項1記載の製造法。

【請求項4】 有機化合物が有する官能基が、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、エステル基、カルボニル基、イソシアネート基、ニトリル基、アミノ基、エーテル結合または重合性二重結合である請求項1記載の製造法。

【請求項5】 官能基を有する有機化合物を含む不活性ガス雰囲気中で放電処理することによって改質された表面を有するフッ素樹脂基材、該基材の改質表面上に形成されている前記有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体からえられる重合体からなる接着剤層、および該接着剤層上に接着された被着体からなるフッ素樹脂積層体。

【請求項6】 フッ素樹脂基材がシート状またはフィルム状である請求項5記載のフッ素樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素樹脂の積層体の製造に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素樹脂は、非粘着性、防汚性、耐熱性、耐薬品性、透明性、耐紫外線劣化性、耐候性、撥水撥油性など、他の樹脂にはみられない優れた特性を有している。ところで、一般に樹脂成形体、特にフィルム状のものは他の材料を接着して積層体として使用されることも多いが、フッ素樹脂はその特徴である非粘着性のため他の材料との積層が非常に困難である。そのため、前記のような優れた特性をもちながら、広汎に使用されていないのが現状である。

【0003】 フッ素樹脂に他の材料を被着させるためには接着剤を介して行なう必要があるが、この接着剤とフッ素樹脂との密着性がわるく、そのため、フッ素樹脂側の接着表面を改質し、接着剤の密着性を高める試みが種々なされてきている。

【0004】 フッ素樹脂表面の改質法としては、たとえば有機化合物の存在下または不存在下に不活性ガス雰囲気中でコロナ放電などの電氣的放電処理を行なう方法（特公昭37-17485号、特開昭59-214620号、特開昭63-9533号、特開昭63-218336号、特開昭63-222838号各公報）、火炎処理または金属ナトリウム処理を行なう方法（特公昭63-10176号公報）、その他サンドブラストなどにより粗面化処理を行なう方法などが知られている。

【0005】 また、表面を改質すればそれだけでどのような接着剤とも充分な密着性を奏するというものではないため、接着剤の選定も鋭意検討されている。

【0006】 たとえば、前記特公昭37-17485号公報記載の方法ではエポキシ樹脂のプライマー層を改質表面に形成したのちエポキシ樹脂を接着剤として使用しており、特開昭59-214620号、特開昭63-218336号および特開昭63-222838号各公報記載の方法ではエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸3元共重合体および/またはエチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル3元共重合体というホットメルト型の接着剤を用いており、特公昭63-10176号公報記載の方法では不飽和ポリエステル樹脂とイソシアネート化合物を配合した接着剤が用いられている。また、特開昭63-9533号公報には、改質表面上にエポキシ樹脂のプライマー層を形成し、これに接着剤として熱可塑性ポリエステルまたはポリアミドを用いて積層する方法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、フッ素樹脂の積層体を作製する試みが種々なされているが、エポキシ樹脂のプライマー層を形成する必要がある方法（特公昭37-17485号、特開昭63-9533号各公報）は工程的に煩雑にならざるをえず、また、ホットメルト型の接着剤を用いる方法（特開昭59-214620号公報ほか）では高温での処理が必要となるため被着体の熱劣化などが生ずることがあり、不飽和ポリエステル樹脂とイソシアネート化合物を用いる方法（特公昭63-10176号公報）は金属ナトリウム処理または火炎処理されたフッ素樹脂にのみ適用可能とされており、しかもその表面処理自体がフッ素樹脂の望まない変性を惹起することがあり、現在のところ簡単に汎用性のある積層法は見い出されていない。

【0008】 本発明は、被着体の望まない変性を伴わず、しかも簡単でかつ用途に応じて種々の接着剤を使用できる方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、フッ素樹脂成形体の表面の改質法と接着剤の選定とを関連づけ、より一層強い密着力と被着体に合わせた接着剤の選定を可能にしたものであり、官能基を有する有機化合物を含む不活性ガス雰囲気中で放電処理することによって改質されたフッ素樹脂表面に接着剤層を介して被着体を積層するフッ素樹脂積層体の製造法において、該接着剤

が、前記有機化合物が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつ単量体を重合または共重合してえられる重合体であることを特徴とするフッ素樹脂積層体の製造法に関する。

【0010】

【実施例】本発明の製造法は、被着体に最適の接着剤を選定し、その接着剤に親和性をもつ有機化合物を用いて最適な状態にフッ素樹脂成形体表面を改質することによって堅固な積層体を製造するものであり、放電処理による改質の際に存在させる有機化合物として、接着剤の製造に用いる単量体が有する官能基と同じまたは親和性の官能基をもつものを使用する点に特徴がある。

【0011】以下、本発明の好ましい実施態様を説明する。

【0012】本発明において用いられるフッ素樹脂としては成形体を製造しうるものであれば特に限定されず、たとえばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)またはその変性物、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体(TFE/VdF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(BPA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体(ECTFE)、クロロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体(CTFE/VdF)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニル(PVF)などがあげられる。成形体の形状は積層可能なものであれば特に限定されないが、フィルム状やシート状、チューブ状、パイプ状、ブロック状、織物状、繊維状のものなどがある。フッ素樹脂が最外層となる場合はフィルム状やシート状のものが好ましい。

【0013】フッ素樹脂成形体の表面改質は、従来より行なわれているコロナ放電処理やグロー放電処理、プラズマ放電処理、スパッタリング処理などによる放電処理(特公昭37-17485号公報、特公昭49-12900号公報、米国特許第3296011号明細書)が採用できる。たとえば、コロナ放電処理では有機化合物が含まれている不活性ガス(たとえば窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなど)雰囲気中に改質すべき表面を曝し、電極間に高周波電圧をかけることによりコロナ放電を起こさせ、これにより表面に活性種を生成し、ついで有機化合物の官能基を導入もしくは重合性有機化合物をグラフト重合することによって行なう。コロナ放電の条件はフッ素樹脂成形体の誘電率などによって適宜選定すればよい。

【0014】本発明の特徴は、放電処理の際に、使用する接着剤に応じた特定の有機化合物を雰囲気中に存在させる点にあるので、有機化合物については接着剤との関係で後述する。放電処理によって改質されたフッ素樹脂

の表面は表面活性が増大しており、さらに反応性が著しく高くなっている。

【0015】改質されたフッ素樹脂成形体表面に接着剤により被着体を接着するのであるが、接着剤は被着体との濡れ性が良好なものが好ましい。本発明によれば接着剤として汎用の多種多様のものが使用できるので、被着体の種類の幅を拡げることができる。したがって被着体としては特に限定されず、たとえば塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリエステル系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリイミド系樹脂などの合成樹脂;紙、布、木材、金属、セラミックなどの天然材料;それらの加工品である合成紙、合板などがあげられる。これらのうち、特に塩化ビニル系樹脂は、従来の接着法では接着強度の点で充分ではなかったが、本発明の方法によれば容易にかつ十分な強度をもって接着することができる。被着体の形状は特に制限されず、たとえばフィルム状、シート状、板状、チューブ状、パイプ状、繊維状、織物状、粉体状などでよい。

【0016】積層法は、従来公知の方法をそのまま採用することができるが、特にウェットラミネート法、ドライラミネート法、プレス成形法が好ましい。ウェットラミネート法は、接着剤を塗布して直ちに被着体を重ね合せ加熱下に接着する方法であり、ドライラミネート法は塗布した接着剤を一旦乾燥させたのち被着体を重ね、加熱下に圧着する方法である。プレス成形法は、接着剤を塗布したのち、直ちにあるいは一旦乾燥させ、被着体を重ね、加熱下に圧着する方法である。接着時の加熱温度は従来のホットメルト接着法が約200℃であるのに対し、60~200℃、好ましくは60~170℃と低温でよく、被着体の熱劣化を抑えることができる。このように、被着体の熱特性に応じてより低い温度で実施できる。なお、接着剤は被着体の方に塗布してもよい。

【0017】本発明によれば、多種多様の接着剤が被着体または用途に応じて使用でき、またフッ素樹脂成形体の表面処理時に存在させる有機化合物も接着剤に応じて選定される。表面改質時に用いる有機化合物は、接着剤の製造に使用する単量体がもつ官能基と同じまたは親和性の官能基を有するものである。このような有機化合物を表面改質時の雰囲気中に存在させることにより、フッ素樹脂成形体の改質表面に接着剤と同種の構造の化合物を結合させることができ、接着剤との親和性を大きく高めることができる。官能基としては、たとえば水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、エステル基、カルボニル基、イソシアネート基、ニトリル基、アミノ基、エーテル結合、重合性二重結合などがあげられるが、これらのみに限られるものではない。

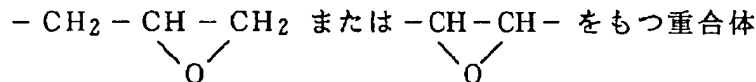
【0018】接着剤と有機化合物との組合せは、大別するとつぎの2つになる。

【0019】(1) 有機化合物として、接着剤の製造原料である単量体と同じまたは親和性の官能基をもつ重合性有機化合物を用いる。

【0020】(2) 有機化合物として、接着剤の製造原料である単量体と同じまたは親和性の官能基をもつ非重合性有機化合物を用いる。

【0021】有機化合物は不活性ガス雰囲気中にガス状(蒸気)で存在する必要がある。その濃度は有機化合物の種類によって異なるが、通常0.1～10.0モル%、好ましくは0.5～7.0モル%である。したがって有機化合物は放電処理温度(通常20～100℃)で少なくとも1mmHg以上の蒸気圧を有するものであることを要する。重合性有機化合物のばあい、その重合性有機化合物を重合または共重合してえられた重合体からなる接着剤と組み合わせるのが特に好ましい。また、非重合性有機化合物のばあい、放電処理によって活性化される必要があるため、少なくとも1個の活性水素を有するか、あるいは結合解離エネルギーが100kcal以下の結合を有する化合物であることを要する。

【0022】つぎに、接着剤の製造(重合)に使用する単量体が有する官能基の種類ごとに好適な接着剤と有機化合物の組合せを示すが、これらのみに限られるものではない。



【0025】(B-2) 有機化合物

重合性有機化合物：グリシジルメタクリレート、エピクロロヒドリンなどのエポキシ基をもつ有機化合物

非重合性有機化合物：グリシジルエーテル類、エポキシアルカン類など

(C) 単量体の官能基がカルボキシル基であるばあい

(C-1) 接着剤

ポリエステル系：(A-1)のポリエステル類と同じ

ポリアクリル酸系：アクリレートとアクリル酸との共重合体

(C-2) 有機化合物

重合性有機化合物：フタル酸、マレイン酸などのカルボン酸類；アクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸類；メタクリレート、エチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエステル類

非重合性有機化合物：蟻酸、酢酸などのカルボン酸類

(D) 単量体の官能基がエステル基であるばあい

(D-1) 接着剤

ポリエステル系：(A-1)のポリエステル類と同じ

ポリアクリレート系：アクリル酸エステル類の重合体

ポリ酢酸ビニル系：ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体など

ポリジアリルフタレート系：ジアリルフタレートの共重合体

*【0023】(A) 単量体の官能基が水酸基であるばあい
(A-1) 接着剤

ポリエステル系：不飽和二塩基酸と二価アルコールとの共重合体

ウレタン系：イソシアネートとアルコール、アミン、フェノールなどの活性水素との反応生成物

ポリビニルアルコール系：ポリ酢酸ビニルのケン化物

フェノール樹脂系：フェノールとホルマリンの反応生成物

10 ポリエステルアクリレート系：無水フタル酸、エチレングリコール、アクリル酸の共重合体

(A-2) 有機化合物

重合性有機化合物：エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール

非重合性有機化合物：メタノール、エタノール、フェノールなどの一価のアルコール；蟻酸、酢酸などのカルボン酸類など

(B) 単量体の官能基がエポキシ基であるばあい

(B-1) 接着剤

20 エポキシ樹脂：分子内に

【0024】

【化1】

(D-2) 有機化合物

重合性有機化合物：メタクリレート、エチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエステル類；ジアリルフタレートなどの多官能のエステル類など

非重合性有機化合物：蟻酸エチル、酢酸エチルなどのカルボン酸エステル類など

(E) 単量体の官能基がカルボニル基であるばあい

(E-1) 接着剤

カルボニル基含有重合体：ポリビニルアセタール、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニルなどのポリエステル類；ポリウレタン類など

(E-2) 有機化合物

重合性有機化合物：(C-2)と同じカルボン酸類、アクリル酸類、エステル類；(D-2)と同じエステル類

非重合性有機化合物：アセトンなどのケトン類など；(C-2)と同じカルボン酸類；(D-2)と同じエステル類

(F) 単量体の官能基がイソシアネート基(-NCO)であるばあい

(F-1) 接着剤

ウレタン系：(A-1)のウレタン系接着剤と同じ

(F-2) 有機化合物

トリレンジイソシアネートとその誘導体などのイソシアネート類

50 (G) 単量体の官能基がニトリル基(-CN)であるばあい

(G-1) 接着剤

ポリシアノアクリレート類：シアノアクリレートの重合体および共重合体

(G-2) 有機化合物

重合性有機化合物：アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリロニトリル類；シアノアクリレート類など

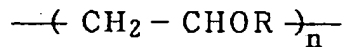
非重合性有機化合物：アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類

(H) 単量体の官能基がアミノ基(-NH₂)であればあい

(H-1) 接着剤

尿素樹脂系：尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物

メラミン樹脂系：メラミンとアルデヒド類との反応生成物



【0027】(I-2) 有機化合物

重合性有機化合物：ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類

非重合性有機化合物：ジエチルエーテル、グリシジルメチルエーテルなどの各種エーテル類

(I) 単量体が重合性二重結合のみをもつばあい

(I-1) 接着剤

ポリオレフィン系：ポリエチレン、ポリプロピレンおよびそれらの共重合体

オレフィン-酢酸ビニル共重合体：エチレン-酢酸ビニル共重合体など

(I-2) 有機化合物

重合性有機化合物：エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのパーハロゲン化オレフィン類

以上に官能基ごとの接着剤と有機化合物の好適な組合せを示したが、たとえばポリエステル系接着剤のように種々の官能基をもつ有機化合物が適用できるものもある。また、官能基同士が親和性の高いばあい（たとえば、水酸基とエポキシ基、アミノ基と水酸基、カルボキシル基と水酸基、イソシアネート基とカルボニル基など）も、同様に強い接着をうることができる。

【0028】特に好ましい組合せは、たとえば酢酸ビニル（有機化合物）／エチレン-酢酸ビニル共重合体（接着剤）、グリシジルメタクリレート／エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル／ポリウレタン系接着剤、各種アクリレート／アクリル系接着剤、イソシアネート／ポリウレタン系接着剤、イソシアネート／メラミン系接着剤、アルコール類／アクリレート系接着剤などがあげられる。

【0029】接着剤には、イソシアネート、ポリオール、ポリアミン、エポキシなどの硬化剤や紫外線吸収剤、充填剤、顔料、帯電防止剤など通常の添加剤を配合

* ポリアクリルアミド系：アクリルアミド類の重合生成物

(H-2) 有機化合物

重合性有機化合物：メラミン類、ジアミン類、アクリルアミド類など

非重合性有機化合物：各種アミン類およびアンモニウム塩など

(I) 単量体がエーテル結合をもつばあい

(I-1) 接着剤

ポリビニルエーテル系：ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテルなど

例：

【0026】

【化2】

[R = アルキル基]

してもよい。

【0030】塗布方法は、リパースロールコーター、ブレードコーター、スプレーコーター、グラビアコーター、エアナイフコーター、マイヤーバーコーター、カーテンコーター、ダイコーターなどを用いる通常の方法が採用でき、フッ素樹脂成形体の改質表面あるいは被着材表面に施用される。塗布量は、原液の濃度、粘度、塗布速度などを調整することにより所望の量に制御することができる。接着剤を塗布したのちは前記の方法によって積層する。

【0031】接着剤は被着体の種類、積層体に要求される性質（耐水性、耐候性、耐熱性、外観など）などを考慮して選定される。その好適な組合せは当業者によく知られている。

【0032】本発明の製造法によってえられるフッ素樹脂積層体は、フッ素樹脂の防汚性、撥水撥油性、耐薬品性、耐紫外線性、耐候性、耐熱性などに優れた特性を具備することになり、壁紙、家具、家電製品のキャビネット素材、風呂、台所、トイレなどの水回りなどの屋内用に；屋根材、テント地、窓ガラス保護材、幌、看板、防音壁（布）などの屋外用に；エレベーターや車輛、飛行機などの内装もしくは外装用に；そのほかコンベアベルト、カーテンウォール、移送用シューター、ダクト、パーテーションボード、薬品容器、樹脂燃料ホースなどの自動車用部品、半導体や医薬、食品用搬送ホースなどの産業用；イス、ベンチ、テーブルなどの屋外家具用などの多種多様な製品に適用することができる。

【0033】つぎに本発明をフッ素樹脂成形体としてPEPフィルムとETFEフィルムとを使用したばあいを例にとって実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は「重量部」である。

【0034】実施例1

（フッ素樹脂成形体のコロナ放電処理）厚さ50μmのテ

トラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)フィルム的一方の面に、アセトン蒸気を7.0モル%含有するフッ素ガス雰囲気下において、荷電密度3Wsec/cm²で放電処理することによって、一方の面がアセトンで改質されたフッ素樹脂フィルムをえた。

【0035】(被着体の積層)アセトンで改質されたFEPフィルムの面に、接着剤混合液(ウレタン系接着剤10部、イソシアネート系硬化剤5部および水100部)をリバースコーターを用いて塗布し、電気炉中で80℃10分間乾燥したのち厚さ200μmの軟質塩化ビニル樹脂フィルムを重ね、140℃で2分間熱プレス成形してフッ素樹脂積層体をえた。

【0036】えられた積層体の剥離強度をつぎの方法で測定したところ、2.2kgf/inchであった。

【0037】(剥離強度)万能引張試験機(株)オリエンテック製のテンシロン)を用い、180度ピールを行った。引張速度は100mm/分とした。

【0038】実施例2~3

実施例1の方法に従い、表1に示す条件でフッ素樹脂フィルムを放電処理して表面改質した。

【0039】この表面改質フッ素樹脂フィルムに実施例1の方法に従い表1に示す条件で接着剤層を形成し、同表に示す条件で被着体を熱プレス成形してフッ素樹脂積層体をえ、剥離強度を測定した。

【0040】結果を表1に示す。

【0041】なお、表1~3中で用いている略号はそれぞれつぎのものを示す。

【0042】(フッ素樹脂)

FEP:テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体

ETFE:テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(有機化合物)

GMA:グリシジルメタクリレート(接着剤)

EVA:エチレン-酢酸ビニル共重合体(被着体)

PP合成紙:ポリプロピレン合成紙

【0043】

【表1】

表 1

実施例	フッ素樹脂 フィルム (μm)	放電処理 有機化合物	接着剤層			積層		剥離強度 (kgf/ inch)
			接着剤 (重量比)	塗布法	乾燥	被着体 (μm)	熱プレス	
1	FEP (50)	アセトン	ウレタン系/イソ シアネート/水 (100/5/100)	リバース コーター	80°C 10分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)	140°C 2分	2.2
2	ETFE (50)	GMA	EVA/イソシア ネート/水 (100/5/100)	バー コーター	100°C 10分	同上	140°C 4分	1.4
3	FEP (50)	GMA	EVA/イソシア ネート/水 (100/5/100)	リバース コーター	80°C 10分	綿帆布	140°C 2分	2.0

【0044】比較例1

放電処理をしていないFEP フィルム (100 μm) に実施例3と同じ接着剤混合液を用いて同実施例と同様にして接着剤層を形成し、軟質塩化ビニル樹脂フィルムの積層を試みたが、FEP フィルムと接着剤層とが全く接着しなかった。

【0045】比較例2～5

40 表2に示す有機化合物と接着剤の組合せを用いて同表に示す条件でフッ素樹脂フィルムと被着体を積層し、剥離強度を測定した。

【0046】結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

表 2

比較例	フッ素樹脂 フィルム (μm)	放電処理 有機化合物	接着剤層			積層		剥離強度 (kgf/ inch)
			接着剤 (重量比)	塗布法	乾燥	被着体 (μm)	熱プレス	
1	FEP (100)	処理なし	EVA/イソシア ネート/水 (100/5/100)	バー コーター	100°C 10分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)	140°C 4分	積層できず
2	FEP (50)	酢酸ビニル	ウレタン系/イソ シアネート/水 (100/5/100)	リバース コーター	80°C 10分	同上	140°C 2分	0.2
3	FEP (50)	酢酸ビニル	アクリル系/エポ キシ/水 (100/10/120)	バー コーター	80°C 1分	同上	140°C 4分	0.4
4	FEP (50)	放電処理のみ	同上	バー コーター	80°C 1分	OPP (50)	70°C 1分	0.3
5	FEP (100)	ジエチルエーテル	EVA/イソシア ネート/水 (100/5/100)	バー コーター	100°C 10分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)	140°C 4分	積層できず

【0048】実施例4

有機化合物としてグリシジルメタクリレートを用いた場合は実施例1と同様にしてFEPフィルム(100 μm)を放電処理して表面を改質した。

【0049】この表面改質FEPフィルムに接着剤混合液(ウレタン系接着剤100部、イソシアネート系硬化剤5部、酢酸エチル100部)をバーコーターを用いて塗布し、電気炉中で100°C10分間乾燥したのち、ポリプロピレン合成紙と重ね、60°Cに加熱された加圧ロール間を通して速度1m/分を通して熱プレスし(卓上ラミネート機使用)、フッ素樹脂積層体をえた。

40 【0050】この積層体の剥離強度を測定しようとしたところ、0.5kgf/inchで合成紙が材料破壊した。

【0051】実施例5~10

実施例4の方法に従い、表3に示す条件でフッ素樹脂フィルムを放電処理して表面改質した。

【0052】この表面改質フッ素樹脂フィルムに実施例4の方法に従い表3に示す条件で接着剤層を形成し、同表に示す条件で被着体を加圧ロール間を通して熱プレスし、フッ素樹脂積層体をえ、剥離強度を測定した。

【0053】結果を表3に示す。

50 【0054】

【表3】

表 3

実施例	フッ素樹脂 フィルム (μm)	放電処理 有機化合物	接着剤層			積層		剝離強度 (kgf/inch)
			接着剤 (重量比)	塗布法	乾燥	被着体 (μm)	熱プレス	
4	FEP (100)	GMA	ウレタン系/イソ シアネート/水 (100/5/100)	バー コーター	100°C 10分	PP合成紙 (50)	60°C 1m/分	被着体破断*
5	FEP (100)	同上	EVA/イソシア ネート/水 (100/5/100)	同上	同上	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)	160°C 1m/分	
6	FEP (100)	同上	同上	同上	同上	ポリエステル フィルム (100)	同上	
7	FEP (100)	同上	同上	同上	同上	ポリカーボ ネート板 (1mm)	同上	
8	FEP (100)	同上	同上	同上	95°C 5分	ナイロン11 フィルム (100)	140°C 1m/分	
9	FEP (25)	同上	ウレタン系/イソ シアネート/水 (100/5/100)	同上	170°C 3m/分	PP合成紙 (50)	75°C 3m/分	被着体破断*
10	FEP (50)	メタノール	アクリル系/エポ キシ/水 (100/10/120)	同上	80°C 1分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)	100°C 10分	

* 0.5 kgf/inchで合成紙が材破したため測定不能。

【0055】比較例6

実施例1と同様にして放電処理したFEP フィルム (100 μm) にホットメルト型接着剤 (変性酢酸ビニル共重合体) を介してポリエステルフィルム (100 μm) を重ね、170 °C に加熱された加圧ロール間を通過速度 1 m/分 で通して熱プレス成形した。

【0056】えられた積層体は、手で容易に剥がすこと

ができた。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、防汚性、耐薬品性、撥水撥油性、耐候性などの特性に優れたフッ素樹脂成形体と種々の被着体との積層体を所望の用途に応じた接着剤を用いて容易に製造することができ、しかも堅固なフッ素樹脂積層体をうることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 3	7258-4F		
// C 0 8 L 27:12				

(72)発明者 中井 和弘
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 渡辺 康二
大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(11) Patent Kokai [laid-open] Publication Number: Tokkai Hei 5 [1993]-92530

(12) PATENT KOKAI PUBLICATION (A)

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(21) Patent Application Number: Hei 3[1991]-256361

(22) Patent Application Date: Heisei 3 (1991) October 3

(43) Patent Kokai Publication Date: Heisei 5[1993] April 16

(51) Int. Cl. ⁵	ID Codes	Intragency Sequence Nos.	FI
B 32 B 27/30	D	8115-4F	
B 29 C 65/48		2126-4F	
B 32 B 7/12		7188-4F	
C 08 J 5/12		9267-4F	
7/00	CEW	7258-4F	
C 08 J 7/00	303	7258-4F	
// C 08 L 27:12			

Number of Claims : 6 (Total 10 pages [in Japanese original])

Examination Request: Not Requested

(71) Applicant 000002853

Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha [Japanese Company or corporation]
Umeda Center Bldg., 4-12, 2-chome, Nakazaki Nishi,
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

(72) Inventor

Kenjiro IDEMORI
c/o Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha, Yodogawa Mfg. Plant
1-1, Nishi Ittsuya, Settsu-shi, Osaka-fu

(72) Inventor

Hiroshi NAKATA
Same as the above

(72) Inventor

Kazuhiro NAKAI
Same as the above

(72) Inventor

Yasuji WATAMABE
Same as the above

(74) Agent: Sohta ASAHINA, patent agent (includes one other)

[Amendments: There are no amendments to this patent. Translator's note]

[Note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general form of plurality suffix. Translator's note]

(54) [TITLE OF THE INVENTION]

FLUORINE RESIN LAMINATE AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME [Fusso
jushi sessotai oyobi sono seizohoho]

(57) [ABSTRACT]

[OBJECTIVE]

Its objective is to offer a fluorine resin laminate that can be used for various adhesive agents and an easy manufacturing method of the same.

[CONSTITUTION]

According to the manufacturing method of fluorine resin laminate that laminates an adherent with a fluorine resin surface that is modified through a discharge treatment in an inert gas atmosphere that includes organic compound having functional groups via adhesive layer, manufacturing method is characterized by the fact that said adhesive agent is a polymer that is obtained through either a polymerization or a copolymerization of such monomer having functional groups that are either the same or have affinity with the functional groups of said organic compound.

[EFFECTS]

It is possible to easily manufacture a sturdy fluorine resin laminate showing excellent characteristics such as stain resistance, chemical resistance, water and oil repellent property, or weatherability, and the like through use of adhesive agents in accordance with applications.

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

According to the manufacturing method of fluorine resin laminate that laminates an adherent to a fluorine resin surface that is modified through a discharge treatment in an inert gas atmosphere that includes organic compound having functional groups via adhesive layer, manufacturing method of fluorine resin laminate is characterized by the fact that said adhesive agent is a polymer that is obtained through either a polymerization or a copolymerization of a monomer having functional groups either the same or have affinity to the functional groups of said organic compound.

[CLAIM ITEM 2]

The manufacturing method according to the claim item 1, wherein organic compound is a polymerizable organic compound, and adhesive agent is either a single polymer of monomer or a copolymer having functional groups either the same or have affinity to the functional groups of said polymerizable organic compound.

[CLAIM ITEM 3]

The manufacturing method according to the claim item 1, wherein organic compound is a non-polymerizable organic compound having hydrogen atoms that can be substituted, and adhesive agent is a polymer that is given through either a polymerization or copolymerization of monomer having functional groups either the same or have affinity to the functional groups of said non-polymerizable organic compound.

[CLAIM ITEM 4]

The manufacturing method according to the claim item 1, wherein functional groups of organic compound being hydroxyl group, epoxy group, carboxyl group, ester group, carbonyl group, isocyanate group, nitrile group, amino group, ether bonding or polymerizable double bonding.

[CLAIM ITEM 5]

A fluorine resin laminate comprising a fluorine resin substrate having a surface that is modified through a discharge treatment in an inert gas atmosphere that includes organic compound having functional groups, an adhesive layer that is formed of a polymer given from a monomer having functional groups either the same or have affinity to functional groups of said organic compound, and an adherent that is adhered to said adhesive layer.

[CLAIM ITEM 6]

The fluorine resin laminate according to the claim item 5, wherein fluorine resin base material being either a sheet form or film form.

[DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION]

[0001]

[FIELDS OF INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to manufacturing of a laminate of fluorine resin.

[0002]

[PRIOR ART]

Fluorine resin has excellent characteristics of non-tackiness, stain resistance, heat resistance, chemical resistance, transparency, UV ray degradation resistance, weatherability, or water and oil repelling property and the like that cannot be found in other resins. Incidentally, resin mold goods in general, or film form goods in particular are often used in a form of a laminate by adhering other materials, and it is very difficult to laminate fluorine resin with other materials due to its non-tack property. And therefore, current situation is that it is widely used despite of said excellent characteristics.

[0003]

In order to adhere other material with a fluorine resin, it is necessary to do this through an adhesive agent; however, film adhesion of this adhesive agent and fluorine resin remains poor, and therefore, various attempts to enhance firm adhesion with the adhesive agent by modifying an adhesion surface at fluorine resin side have been made.

[0004]

Regarding method of modification of a fluorine resin surface, for instance, a method to conduct electrical discharge treatment such as a corona discharge in an inert gas atmosphere either in presence or absence of organic compound (make reference to the Japanese patent applications, Kokoku Sho 37[1962]-17485 publication, Kokai Sho 59[1984]-214620 publication, Kokai Sho 63[1988]-9533 publication, Kokai Sho 63[1988]-218336 publication, Kokai Sho 63[1988]-222838 publication), a method to conduct flame treatment or metal sodium treatment (make reference to the Japanese patent application Kokoku Sho 63[1988]-10176 publication), or method to conduct surface roughening treatment such as sand blast and the like are known.

[0005]

In addition, as it is not the case that a sufficient firm adhesive property with any types of adhesive agent is displayed by simply modifying the surface, selection of adhesive agents is also being studied with much vigor.

[0006]

For instance, according to the method that is published in said Japanese patent application of Kokoku Sho 37[1962]-17485 publication, it describes [such method as] after forming a primer layer of epoxy resin on a modified surface, and then using an epoxy resin as an adhesive agent; and according to the method that is published in said Japanese patent applications Kokai Sho 59[1984]-214620 publication, Kokai Sho 63[1988]-218336 publication, and Kokai Sho 63[1988]-222838 publication, it uses a hot melt type adhesive agent of ethylene-ethyl acrylate-maleic acid anhydride terpolymer and/or ethylene-glycidyl methacrylate-vinyl acetate terpolymer; and according to the method that is published in said Japanese patent application Kokoku Sho 63[1988]-10176 publication, an adhesive agent in which unsaturated polyester resin and isocyanate compound are compounded is used. In addition, according to said Japanese patent application Kokai Sho 63[1988]-9533 publication, a method that forms an epoxy resin primer layer on a modified surface, and uses thermoplastic polyester or polyamide as an adhesive agent for this is described.

[0007]

[SUBJECTS SOLVED BY THIS INVENTION]

As explained above, various attempts to prepare a laminate of fluorine resin have been made; and the method that requires forming of epoxy resin primer layer cannot be helped but becoming complex from the standpoint of process (Kokoku Sho 37[1962]-17485 publication and Kokai Sho 63[1988]-9533 publication); and in addition, the method that uses hot-melt type adhesive agent (Kokai Sho 59[1984]-214620 and others), thermal degradation of adherent may occur as it requires a treatment at high temperature; and the method that uses unsaturated polyester resin and isocyanate compound (Kokoku Sho 63[1988]-10176 publication) is set as applicable only on the fluorine resin that is metal sodium treated or flame treated, and above all, that surface treatment itself may trigger an undesirable denaturation of the fluorine resin, and lamination method that is simple and universal property has not yet been found at this point.

[0008]

The purpose of this invention is to offer a method that allows use of various adhesive agents in accordance with applications and is simple without accompanying undesirable denaturation of an adherent.

[0009]

[MEASURES USED TO SOLVE THE SUBJECTS]

That is to say, this invention establishes relationship of a surface modification method of fluorine resin mold body and selection of adhesive agents to allow further strong adhesive force and selection of adhesive agents in accordance with application; and according to the manufacturing method of fluorine resin laminate that laminates an adherent on a fluorine resin surface that is modified through a discharge treatment in an inert gas atmosphere that includes organic compound having functional groups via adhesive layer, it relates to the manufacturing method of fluorine resin laminate that is characterized by the fact that said adhesive agent being a polymer that is formed through either a polymerization or copolymerization of monomer having functional groups either the same or have affinity to the functional groups of said organic compound.

[0010]

[EXAMPLES]

The manufacturing method of this invention is to manufacture a sturdy laminate through selection of adhesive agent that is best suited to an adherent and to modify a surface of fluorine resin mold body to the optimum state by using organic compound having affinity with that adhesive agent; and it is characterized by the fact that uses such organic compound that is made present at the time of modification by a discharge treatment as the one that has functional groups either the same or have affinity to those of the monomer used for manufacturing of the adhesive agent.

[0011]

Preferred implementation formats of this invention are explained below.

[0012]

Regarding fluorine resin that can be used in this invention, it is not particularly limited as long as it can manufacture a mold body; and for instance, polytetrafluoroethylene (PTFE) or its denatured substance, polytetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinyl ether copolymer (PFA), tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), tetrafluoroethylene-ethylene copolymer (ETFE), tetrafluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer (TFE/VdF), tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-perfluoroalkylvinyl ether copolymer (EPA), polychlorotrifluoroethylene (PCTFE), chlorotrifluoroethylene-ethylene copolymer (ECTFE), chlorotrifluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer (CTFE/VdF), polyvinylidene fluoride (PVdF), or polyvinyl fluoride (PVF) and the like may be mentioned. No particular limitations are placed on the shape of mold body as long as it can be laminated; and such forms as film form, sheet form, tubular form, pipe form, block form, textile form, or fibrous form and the like may be mentioned. When fluorine resin happens to be the most outer layer, film form or sheet form is recommended.

[0013]

Regarding surface modification of fluorine resin mold body, it is possible to use discharge treatments that have been practiced conventionally such as corona discharge treatment, glow discharge treatment, plasma discharge treatment, or sputtering treatment (make reference to Japanese patent applications Kokoku Sho 37[1962]-17485 publication, Kokoku Sho 49[1974]-12900 publication, and USA patent 3296011 specification). For instance, according to corona discharge treatment, it can be carried out by exposing a surface that is to be modified an atmosphere of inert gas that includes organic compound (for instance, nitrogen gas, helium gas, or argon gas and the like), and by applying high frequency voltage between electrodes to initiate corona discharging to form active seeds on the surface, and then, by either introducing functional groups of organic compound or by graft polymerizing a polymerizable organic compound. Conditions for corona discharging may be selected appropriately in accordance with dielectric constant and the like of the fluorine mold body.

[0014]

As the characteristics of this invention lie on the point that the specific organic compound in accordance with the adhesive agent that is used is made present in an atmosphere during the time of discharge treatment, organic compound is further explained by linking with adhesive agents. The surface of fluorine resin that is modified through said discharge treatment show increase in surface activity; and furthermore, reactivity shows a significant rise.

[0015]

An adherent is adhered to thus modified surface of fluorine resin mold body with an adhesive agent; and it is preferable when said adhesive agent shows good wettability with the adherent. According to this invention, it is all right to use many varieties of general-use adhesive agents as said adhesive agent; and therefore, it is possible to expand the width [scope] of the adherent types. As a result, no particular limitations are placed on the adherent; and for instance, synthetic resins such as vinyl chloride group resins, polycarbonate group resins, acryl group resins, cellulose group resins, polyester group resins, Nylon group resins, polyvinyl alcohol group resins, polymethyl pentene group resins, or polyimide group resins and the like; natural materials such as paper, cloth, wood material, metals, or ceramics and the like; and synthetic papers or plywood may be mentioned. Among these examples, vinyl chloride group resins in particular can be adhered easily with sufficient strength by the method of this invention although it has been regarded as showing an insufficient adhesive strength by conventional method of adhesion. Forms of the adherent is not particularly limited; and for instance, film form, sheet form, panel form, tubular form, pipe form, fiber form, woven form, or powder form and the like may be used.

[0016]

Regarding lamination method, already known conventional method may be used as it is; and in particular, wet laminate method, dry laminate method and press molding method are recommended. Wet laminate method is the method to adhere by piling an adherent immediately after coating of an adhesive agent under heat; and dry laminate method is the method that piles adherent after drying once coated adhesive agent, and then, to press adhere under heat. Press molding method is the method that immediately or dries thus coated adhesive agent, and then piles adherent to press adhere under heat. Heating temperature during the time of adhesion may be as low as 60 ~ 200°C, or more preferably, 60 ~ 170 °C in comparison with that of about 200°C that is called for by the conventional hot melt adhesion method; and it is possible to control thermal degradation of the adherent. As explained above, it is possible to implement this at lower temperature in accordance with thermal characteristics of the adherent. Furthermore, it is all right to coat an adhesive agent on an adherent as well.

[0017]

According to this invention, multiple varieties of adhesive agents may be used in accordance with adherent or applications; and in addition, organic compound that is made present during the time of surface treatment of fluorine resin mold body may be selected in accordance with adhesive agents. The organic compound that is used at the time of surface modification has functional groups either the same or has affinity to the functional groups of monomer used when manufacturing adhesive agent. With presence of such organic compound in the atmosphere at the time of surface modification, it is possible to bond a compound with the same type of structure at that of adhesive agent on a modified surface of fluorine resin mold body; and it is possible to greatly increase affinity with adhesive agent. Regarding functional groups, for instance, hydroxyl groups, epoxy groups, carboxyl groups, ester groups, carbonyl groups, isocyanate groups, nitrile groups, amino groups, ether bonding, or polymerizable double bonding and the like may be mentioned; however, they should not be limited to these only.

[0018]

Combinations of adhesive agent and organic compound may be mainly classified as two [types] mentioned below.

[0019]

(1) As organic compound, polymerizable organic compound having functional groups either the same or have affinity with the monomer that is the raw material for manufacturing adhesive agent is used.

[0020]

(2) As organic compound, non-polymerizable organic compound having functional groups either the same or have affinity with the monomer that is the raw material for manufacturing adhesive agent is used.

[0021]

The organic compound must be present in a gas form (vapor) in an inert gas atmosphere. Although that concentration may vary according to the types of organic compound, it is generally 0.1 ~ 10.0 mole % or more preferably, 0.5~ 7.0 mole %. And therefore, organic compound must be the one with at the least equal to or greater than 1 mmHg vapor pressure at discharge treatment temperature (generally 20 ~ 100°C). In the case of polymerizable organic compound, it is particularly preferable when that is combined with adhesive agent of polymer that is given through polymerization or copolymerization of that polymerizable organic compound. In addition, in the case of non-polymerizable organic compound, as it is necessary to be activated through a discharge treatment, it must be the compound that has at the least one active hydrogen or has bonding with equal to or lower than 100 kcal bond dissociation energy.

[0022]

Then, combinations of adhesive agents and organic compounds that are suited based on functional groups of the monomer used for manufacturing (polymerization) of adhesive agents are shown below, however, they should not be limited to these only.

(A) When functional groups of the monomer are of hydroxyl groups:

(A-1) Adhesive agents

Polyester group: copolymer of unsaturated dibasic acid and dihydric alcohol

Urethane group: reaction product of isocyanate and active hydrogen such as alcohol, amine, or phenol and the like,

Polyvinyl alcohol grout: saponified substance of polyvinyl acetate

Phenol resin group: reaction product of phenol and formalin

Polyester acrylate group: copolymer of phthalic acid anhydride, ethylene glycol, and acrylic acid

(A-2) Organic compounds

Polymerizable organic compound: polyhydric alcohol such as ethylene glycol or glycerol and the like

Non-polymerizable organic compound: monohydric alcohol such as methanol, ethanol, or phenol and the like; carboxylic acid such as formic acid or acetic acid and the like

(B) When functional groups of the monomer are not of epoxy groups:

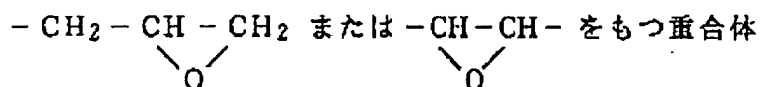
(B-1) Adhesive agent

Epoxy resin: Polymers having followings within molecules

[0024]

[Chemical formula 1]

Or



[0025]

(B-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: organic compounds having epoxy groups such as glycidyl methacrylate or epichlorhydrin [note: although original document states epichlorhydrin, may be a misprint of epichlorohydrin, translator's note] and the like

Non-polymerizable organic compound: glycidyl ethers or epoxy alkanes and the like

(C) When functional groups of the monomer are not of carboxyl groups:

(C-1) Adhesive agent

Polyester group: Same as polyesters of the (A-1)

Polyacrylate group: copolymer of acrylate and acrylic acid

(C-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: carboxylic acid such as phthalic acid or maleic acid and the like; acrylic acid such as acrylic acid, or methacrylic acid and the like; and ester such as methacrylate, ethyl acrylate, or glycidyl methacrylate and the like

Non-polymerizable organic compound: carboxylic acid such as formic acid or acetic acid

(D) When functional groups of the monomer are not of ester groups:

(D-1) Adhesive agent

Polyester group: Same as polyesters of the (A-1)

Polyacrylate group: polymer of ester acrylates

Polyvinyl acetate group: polyvinyl acetate, or ethylene-vinyl acetate copolymer and the like

Polydiallylphthalate group: copolymer of diallylphthalate

(D-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: esters such as methacrylate, ethyl acrylate, or glycidyl methacrylate and the like; polyfunctional esters such as diallyl phthalate,

Non-polymerizable organic compound: carboxylic acid esters such as ethyl formate or ethyl acetate and the like

(E) When functional group of the monomer are not of carbonyl groups:

(E-1) Adhesive agent

Polymers containing carbonyl groups: polyesters such as polyvinyl acetal, polyacrylate, or polyvinyl acetate and the like; polyurethane and the like

(E-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: carboxylic acids, acrylic acids and esters same as those of (C-2); and esters same as those of (D-2)

Non-polymerizable organic compound: ketones such as acetone; carboxylic acids same as those of (C-2); and esters same as those of (D-2)

(F) When functional groups of the monomer are of isocyanate groups (-NCO):

(F-1) Adhesive agent

Urethane group: Same urethane group adhesive agents as those of (A-1)

(F-2) Organic compound:

Isocyanates such as tolylene diisocyanate and its derivative

(G) When functional groups of the monomer are of nitrile groups (-CN):

(G-1) Adhesive agent

Polycyanoacrylates: polymers and copolymers of cyanoacrylate

(G-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: acrylonitriles such as acrylonitrile, or methacrylonitrile and the like; and cyanoacrylate and the like

Non-polymerizable organic compound: nitriles such as acetonitrile, or propionitrile and the like

(H) When functional groups of the monomer are of amino groups (-NH₂):

(H-1) Adhesive agent

Urea resin groups: reaction product of urea and formaldehyde

Melamine resin groups: reaction product of melamine and aldehyde

Polyacryl amide groups: polymerization product of acryl amides

(H-2) Organic compound

Polymerizable organic compound: melamines, diamines, or acryl amides and the like

Non-polymerizable organic compound: various amines or ammonium salts and the like

(I) When monomer has ether bonding:

(I-1) Adhesive agent

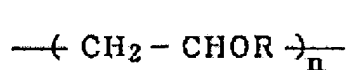
Polyvinyl ether groups: polyvinyl methyl ether or polyvinyl ethyl ether and the like

Example:

[0026]

[Chemical formula 2]

[R=alkyl group]



[0027]

(I-2) Organic compound:

Polymerizable organic compound: vinyl ethers such as vinyl methyl ether or vinyl ethyl ether and the like

Non-polymerizable organic compound: various ethers such as diethyl ether, or glycidyl methyl ether and the like

(J) When monomer has polymerizable double bonding only:

(J-1) Adhesive agent:

Polyolefin groups: polyethylene, polypropylene and their copolymers

Olefin-vinyl acetate copolymer: ethylene-vinyl acetate copolymer and the like

(J-2) Organic compound:

Polymerizable organic compound: olefins such as ethylene or propylene and the like; perhalogenized olefins such as chlorotrifluoroethylene, tetrafluoro ethylene, or hexafluoro propylene and the like

Although suitable combinations of adhesive agents and organic compounds based on functional groups are shown above, organic compounds having various functional groups such as polyester group adhesive agents can be also used in some cases. In addition, it is possible to attain similarly high adhesion even when functional groups may happen to show a high affinity with each other (for instance, hydroxyl group and epoxy group, amino group and hydroxyl group, carbonyl group and hydroxyl group, or isocyanate group and carbonyl group and the like).

[0028]

Particularly favorable combinations include, for instance, vinyl acetate (organic compound)/ethylene-vinyl acetate copolymer (adhesive agent); glycidyl methacrylate/ethylene-glycidyl methacrylate copolymer; acrylonitrile/polyurethane group adhesive agents; various acrylate/acryl group adhesive agents; isocyanate/polyurethane group adhesive agents; isocyanate/melamine group adhesive agents, or alcohol/acrylate group adhesive agents and the like.

[0029]

It is all right to compound following ordinary additives in the adhesive agents: hardeners such as isocyanate, polyol, polyamine, or epoxy and the like; UV ray absorbents; fillers; pigments; antistatic agents.

[0030]

Regarding coating method, ordinary methods that use reverse roll coater, blade coater, spray coater, gravure coater, air knife coater, Meyer [transliteration] bar coater, curtain coater, or die coater and the like may be used; and it is implemented on a modified surface of fluorine resin mold body or adherent surface. Regarding coating weight, it may be controlled at the prescribed weight through adjustment of concentration, viscosity of original solution and coating speed. After coating adhesive agents, lamination is conducted in the manner explained earlier.

[0031]

Adhesive agents are selected by giving consideration over types of adherent, properties (water resistance, weatherability, heat resistance, or exterior appearance and the like) required on the laminate. Suitable combinations are already well known among the persons in this art.

[0032]

The fluorine resin laminate given by the manufacturing method of this invention is equipped with excellent characteristics of fluorine resin including stain resistant, water/oil repellency, chemical resistance, UV ray resistance, weatherability, or heat resistance and the like; and it can be used for following multiple varieties of products: indoor applications such as wall paper, furniture, cabinet material for home-use electronics, bath rooms, kitchen, or toilets and the like; outdoor applications such as roofing material, tent material, window protection material, hood material, billboards, or noise-proofing wall (cloth); interior or exterior applications such as elevators, vehicles, or airplanes and the like; and industrial applications such as conveyor belt, curtain wall, transport shooter, duct, partition board, chemical containers, automobile parts such as resin fuel hose, transport hose for semiconductors or medical drugs or food; outdoor furniture application such as chair, bench, or tables and the like.

[0033]

This invention is further explained by taking an example that uses FEP film and ETFE film as fluorine resin mold body as examples and comparative examples, however, this invention should not be limited to these examples only. Furthermore, the term "parts" used in the examples refers to "parts by weight".

[0034]

EXAMPLE 1

(CORONA DISCHARGE TREATMENT OF FLUORINE RESIN MOLD BODY)

A fluorine resin film of which one plane is modified with acetone was prepared by a discharge treatment at 3Wsec/cm^2 charge density on one plane of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP) film in a nitrogen gas atmosphere that includes 7.0 mole % of acetone vapor.

[0035]

(LAMINATION OF ADHERENT)

On the plane of FEP modified with acetone with 50 μm thickness, an adhesive solution mixture (10 parts of urethane group adhesive agent, 5 parts of isocyanate group hardener, and 100 parts of water) was coated by using a reverse coater, and after it was dried for 10 minutes at 80°C in an electric oven, a soft vinyl chloride resin film with 200 μm thickness was piled and this was hot press molded at 140°C for 2 minutes to give a fluorine resin laminate.

[0036]

When thus given laminate was measured for its peel strength by the method explained below, it was 2.2 kgf/inch.

[0037]

(PEEL STRENGTH)

180° peeling was conducted by using a Universal tensile tester (Tensilone made by Orientech [transliteration]). Pull speed was set as 100 mm/minute.

[0038]

EXAMPLES 2 ~ 3

Fluorine resin films were discharge treated under the conditions shown in the Table 1 to modify their surfaces.

[0039]

Adhesive layer was formed on thus surface modified fluorine resin film under the conditions shown in the Table 1 in accordance with the method explained in the example 1, and adherent was hot press molded under the conditions shown in the same Table to give fluorine resin laminate to measure peel strength.

[0040]

Results are shown in the Table 1.

[0041]

Furthermore, abbreviations used in the Tables 1 ~ 3 are as explained below.

[0042]

(FLURINE RESIN)

FEP: tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer

ETFE: tetrafluoroethylene-ethylene copolymer (organic compound)

GMA: glycidyl methacrylate (adhesive agent)

EVA: ethylene-vinyl acetate copolymer (adherent)

PP synthetic paper: polypropylene synthetic paper

[0043]

[TABLE 1]

1: examples, 2: fluorine resin film (μm), 3: discharge treatment, 4: organic compound, 5: adhesive layer, 6: adhesive agent (weight ratio), 7:coating method, 8: drying, 9: laminate layer, 10: adherent (μm), 11: hot press, 12: peel strength (kgf/inch), 13: acetone, 14: urethane group/isocyanate/water (100/5/100), 15: reverse coater, 16: soft vinyl chloride resin film (200), 17: EVA/isocyanate/water (100/5/100) 18: bar coater, 19: same as the above, 20: minutes, 21: cotton canvas,

実施例 /	フッ素樹脂 フィルム 2 (μm)	3 放電処理	5 接着剤層			9 積層		剥離強度 (kgf/ inch)
		4 有機化合物	6 接着剤 (重量比)	7 塗布法	8 乾燥	10 被着体 (μm)	11 熱プレス	
1	FEP (50)	アセトン 13	ウレタン系/イソ シアネート/水 14 (100/5/100)	リバース コーター 15	80℃ 10分 17	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200) 16	140℃ 2分 20	2.2
2	ETFE (50)	GMA	EVA/イソシア ネート/水 17 (100/5/100)	バー コーター 18	100℃ 10分 17	同上 19	140℃ 4分 20	1.4
3	FEP (50)	GMA	EVA/イソシア ネート/水 17 (100/5/100)	リバース コーター 15	80℃ 10分 17	綿帆布 21	140℃ 2分 20	2.0

(7)

[0044]

COMPARATIVE EXAMPLE 1

The mixture adhesive solution same as that of the example 3 was used in the same manner as explained in said example on a FEP film (100 μm) that was not discharge treated to form an adhesive layer; and although an attempt to form a laminate of soft vinyl chloride resin film was made, FEP film and adhesive layer showed absolutely no adhesion.

[0045]

COMPARATIVE EXAMPLES 2 ~ 5

Combinations of organic compounds and adhesive agents shown in the Table 2 were used to laminate fluorine resin film and adherent that under the conditions shown in the same Table to measure peel strength.

[0046]

The results are shown in the Table 2.

[0047]

[TABLE 2]

1: comparative examples, 2: fluorine resin film (μm), 3: discharge treatment, 4: organic compound, 5: adhesive layer, 6: adhesive agent (weight ratio), 7: coating method, 9: laminate layer, 10: adherent (μm), 11: hot press, 12: peel strength (kgf/inch), 13: no treatment, 14: EVA/isocyanate/water (100/5/100), 15: bar coater, 16: minutes, 17: soft vinyl chloride resin film (200), 18: could not be laminated, 19: vinyl acetate, 20: urethane group/isocyanate/water (100/5/100), 21: reverse coater, 22: same as the above, 23: acryl group/epoxy/water (100/10/120), 24: only discharge treatment, 25: diethyl ether,

比較例 1	フッ素樹脂 フィルム 2 (μm)	3 放電処理	5 接着剤層			9 積層		剥離強度 (kgf/ inch)
		4 有機化合物	6 接着剤 (重量比)	7 塗布法	8 乾燥	10 被着体 (μm)	11 熱プレス	
1	FEP (100)	処理なし 13	EVA/ イソシア ネート/水 14 (100/5/100)	バー コーター	100℃ 10分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)/7	140℃ 4分	積層できず 18
2	FEP (50)	酢酸ビニル 19	ウレタン系/ イソ シアネート/水 (100/5/100)	リバース コーター	80℃ 10分	同上 22	140℃ 2分	0.2
3	FEP (50)	酢酸ビニル 19	アクリル系/エポ キシ/水 23 (100/10/120)	バー コーター	80℃ 1分	同上 22	140℃ 4分	0.4
4	FEP (50)	放電処理のみ 24	同上 22	バー コーター	80℃ 1分	OPP (50)	70℃ 1分	0.3
5	FEP (100)	ジエチルエーテル 25	EVA/ イソシア ネート/水 14 (100/5/100)	バー コーター	100℃ 10分	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200)/7	140℃ 4分	積層できず 18

[0048]

EXAMPLE 4

FEP film (100 μm) was discharge treated in the same manner as explained in the example 1 using glycidyl methacrylate as its organic compound to modify the surface.

[0049]

Thus surface modified FEP was coated with an adhesive solution mixture (100 parts of urethane group adhesive agent, 5 parts of isocyanate group hardener, and 100 parts of ethyl acetate) by using a bar coater, and after it was dried for 10 minutes at 100°C in an electric oven, it was piled with a synthetic polypropylene paper, and it was passed between hot press rollers heated to 60°C to provide hot press (table-top lamination machine was used) to give a fluorine resin laminate.

[0050]

When an attempt was made to measure peel strength of this laminate, synthetic paper showed material breakdown at 0.5 kgf/inch.

[0051]

EXAMPLES 5 ~ 10

Fluorine resin film was discharge treated to modify its surface in accordance with the method explained in the example 4 based on the conditions shown in the Table 3.

[0052]

Adhesive layer was formed on thus surface modified fluorine resin film in accordance to the method explained in the example 4, and it was passed between press rolls for hot press under the same conditions to provide fluorine resin laminate, and peel strength was measured.

[0053]

[0054]

[TABLE 3]

1: examples, 2: fluorine resin film (μm), 3: discharge treatment, 6: adhesive agent (weight ratio), 7: coating method, 8: drying, 9: laminate layer, 10: adherent (μm), 11: hot press, 12: peel strength (kgf/inch), 13: same as the above, 14: urethane group/isocyanate/water (100/5/100), 15: bar coater, 16: minutes, 17: PP synthetic paper (50), 18: m/minutes, 19: breakdown of adherent*, 20: EVA/isocyanate/water (100/5/100), 21: soft vinyl chloride resin film (200), 22: polyester film (100), 23: polycarbonate sheet (1mm), 24: Nylon 11 film (100), 25: methanol, 26: acryl group/epoxy /water 9100/10/120), 27: * not possible measuring as material breakdown of synthetic paper took place at 0.5 kgf/inch,

実施例 /	フッ素樹脂 フィルム (μm)	放電処理 有機化合物	接着剤層			積層		剥離強度 (kgf/inch)
			6 接着剤 (重量比)	7 塗布法	8 乾燥	9 被着体 (μm)	10 熱プレス	
4	FEP (100)	GMA 13	ウレタン系/イソ シアネート/水 ¹⁴ (100/5/100)	バー コーター ¹⁵	100°C 10分 ¹⁶	PP合成紙 (50) ¹⁷	60°C 1m/分 ¹⁸	被着体破断* 19
5	FEP (100)	同上 13	EVA/イソシア ネート/水 ²⁰ (100/5/100)	同上 ¹³	同上 ¹³	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200) ²¹	160°C 1m/分 ¹⁸	4.5
6	FEP (100)	同上 13	同上 ¹³	同上 ¹³	同上 ¹³	ポリエステル フィルム ²² (100)	同上 ¹³	2.9
7	FEP (100)	同上 13	同上 ¹³	同上 ¹³	同上 ¹³	ポリカーボネ ート板 (1mm) ²³	同上 ¹³	4.1
8	FEP (100)	同上 13	同上 ¹³	同上 ¹³	95°C 5分 ²⁴	ナイロン11 フィルム ²⁴ (100)	140°C 1m/分 ¹⁸	3.4
9	FEP (25)	同上	ウレタン系/イソ シアネート/水 (100/5/100)	同上 ¹³	170°C 3m/分 ¹⁶	PP合成紙 (50) ¹⁷	75°C 3m/分 ¹⁸	被着体破断* 19
10	FEP (50)	メタノール ²⁵	アクリル系/エポ キシ/水 ²⁶ (100/10/120)	同上 ¹³	80°C 1分 ²⁷	軟質塩化ビニル 樹脂フィルム (200) ²¹	100°C 10分 ¹⁶	1.8

* 0.5 kgf/inchで合成紙が材破したため測定不能。

27

[0055]

COMPARATIVE EXAMPLE 6

A polyester film (100 μm) was piled via hot melt-type adhesive agent (denatured vinyl acetate copolymer) on a FEP film (100 μm) that was discharged treated in the same manner as explained in the example 1; and it was passed between press rolls heated to 170°C at 1m/minute passing speed to give a hot press mold goods.

[0056]

It was possible to easily peel thus given laminate with hands.

[0057]

[EFFECTS OF THIS INVENTION]

According to this invention, it is possible to manufacture laminates of fluorine resin mold body showing excellent characteristics such as stain resistance, chemical resistance, water/oil repellency, or weatherability and the like with various adherent by using adhesive agents in accordance with prescribed applications; and above all, it is possible to obtain a sturdy fluorine resin laminate.